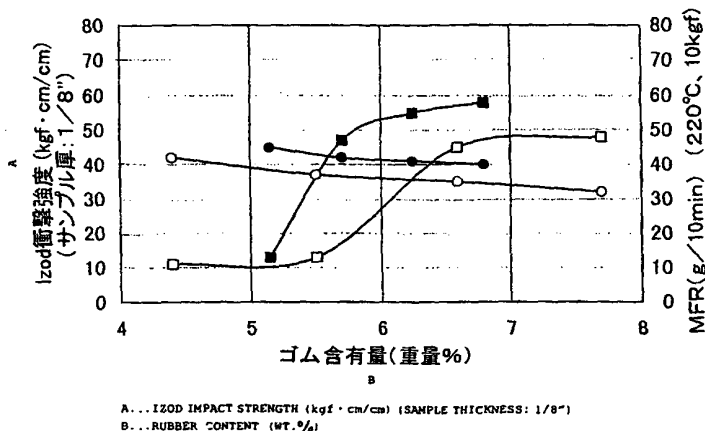




(51) 国際特許分類7 C08L 69/00, C08K 5/521 // (C08L 69/00, 25:12, 27:12, 51:04, 55:02)	A1	(11) 国際公開番号 WO00/58402 (43) 国際公開日 2000年10月5日(05.10.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01839 (22) 国際出願日 2000年3月24日(24.03.00) (30) 優先権データ 特願平11/82809 1999年3月26日(26.03.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 宮本 朗(MIYAMOTO, Akira)[JP/JP] 〒710-0847 岡山県倉敷市東富井1005-1 旭化成アパート3-609 Okayama, (JP) 八谷広志(HACHIYA, Hiroshi)[JP/JP] 〒710-0844 岡山県倉敷市福井140-15 Okayama, (JP) 難波仙嗣(NANBA, Nobutsugu)[JP/JP] 〒713-8113 岡山県倉敷市玉島八島3464-2 Okayama, (JP)		(74) 代理人 吉岡正志(YOSHIOKA, Masashi) 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目3番5号 赤坂アビタシオンビル3階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CN, DE, JP, KR, SG, US 添付公開書類 国際調査報告書

(54)Title: POLYCARBONATE-BASE FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION

(54)発明の名称 ポリカーボネート系難燃樹脂組成物



(57) Abstract

A polycarbonate-base flame-retardant resin composition, characterized by comprising 50 to 98 parts by weight of an aromatic polycarbonate resin (A), 0.1 to 49 parts by weight of a copolymer (B) comprising aromatic vinyl monomer units (b-1) and vinyl cyanide monomer units (b-2), 0.5 to 30 parts by weight of a cyanide-containing graft copolymer (C) prepared by copolymerizing an aromatic vinyl compound (c-1) with a vinyl cyanide compound (c-2) in the presence of a rubbery polymer (c-3), 0.5 to 30 parts by weight of a (meth)acrylate-containing graft copolymer (D) prepared by copolymerizing an aromatic vinyl compound (d-1) with an alkyl (meth)acrylate (d-2) in the presence of a rubbery butadiene polymer (d-3), and 0.1 to 30 parts by weight of at least one organophosphorus compound oligomer (E), with the proviso that the total amount of the components (A), (B), (C) and (D) is 100 parts by weight.

(57)要約

芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) 50～98重量部、芳香族ビニル単量体単位 (b-1) 及びシアン化ビニル単量体単位 (b-2) を含む共重合体 (B) 0.1～49重量部、芳香族ビニル化合物 (c-1) とシアン化ビニル化合物 (c-2) とをゴム状重合体 (c-3) の存在下で共重合して得られるシアナイド含有グラフト共重合体 (C) 0.5～30重量部、芳香族ビニル化合物 (d-1) とアルキル (メタ) アクリレート (d-2) とをゴム状ブタジエン重合体 (d-3) の存在下で共重合して得られる (メタ) アクリレート含有グラフト共重合体 (D) 0.5～30重量部、及び少なくとも1種の有機リン化合物オリゴマー (E) 0.1～30重量部を含み、但し、成分 (A)、(B)、(C) 及び (D) の合計量が100重量部である、ことを特徴とするポリカーボネート系難燃樹脂組成物が開示される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

ポリカーボネート系難燃樹脂組成物

技術分野

本発明はポリカーボネート系難燃樹脂組成物に関する。更に詳細には、本発明は、芳香族ポリカーボネート樹脂（A）、芳香族ビニル単量体単位（b-1）及びシアン化ビニル単量体単位（b-2）を含む共重合体（B）、芳香族ビニル化合物（c-1）とシアン化ビニル化合物（c-2）とをゴム状重合体（c-3）の存在下で共重合して得られるシアナイド含有グラフト共重合体（C）、芳香族ビニル化合物（d-1）とアルキル（メタ）アクリレート（d-2）とをゴム状ブタジエン重合体（d-3）の存在下で共重合して得られる（メタ）アクリレート含有グラフト共重合体（D）、及び少なくとも1種の有機リン化合物オリゴマー（E）を含んでなるポリカーボネート系難燃樹脂組成物に関する。本発明の樹脂組成物は、優れた熔融流動性、耐衝撃性、耐熱性及び難燃性を併せ持ち且つ機械的物性の安定性に優れ、さらに成形時にモールドデポジット（MD）の発生量が極めて少ないので工業的に極めて有用である。

従来技術

ポリカーボネート（PC）にABS（アクリロニトリル－ブタジエーン－スチレン）系樹脂とリン系難燃剤をブレンドした樹脂組成物（以下、屢々、「PC／ABS／リン系難燃剤組成物」などと称す）は、非塩素・臭素系の難燃剤を用いた樹脂組成物であり、且つ機械的特性と耐熱性に優れるので、電気製品、コンピュータ、プリンタ、ワープロ、コピー機等OA機器のハウジング用材料として幅広く利用されている。

PC／ABS／リン系難燃剤組成物に関する技術は、日本国特開平2－32154号公報（米国特許第5,061,745号に対応）、日本国特開平2－115262号公報（米国特許第5,204,394号に対応）、日本国特開平4－285655号公報、日本国特開平4－298554号公報、日本国特開平4－300937号公報、日本国特開平6－192553号公報、日本国特開平6－228364号公報、日本国特開平6－240127号公報（WO93／22382号に対応）、日本国特開平7－11119号公報、日本国特開平7－26129号公報、日本国特開平7－33971号公報、日本国特開平7－82466号公報、日本国特開平7－145307号公報、日本国特開平7－150028号公報、日本国特開平7－196871号公報、日本国特開平7－196872号公報、日本国特開平7－196873号公報、日本国特開平7－196874号公報、日本国特

開平 7 - 3 3 1 0 4 5 号公報、日本国特開平 7 - 3 3 1 0 5 1 号公報、日本国特開平 8 - 3 3 9 7 号公報、日本国特開平 8 - 3 4 9 1 6 号公報、日本国特開平 8 - 3 4 9 2 6 号公報、日本国特開平 8 - 6 7 8 1 0 号公報、日本国特開平 8 - 1 2 0 1 6 9 号公報、日本国特開平 8 - 1 2 7 6 8 6 号公報 (W O 9 6 / 0 7 7 0 4 号に対応)、日本国特開平 8 - 1 6 5 3 9 2 号公報、日本国特開平 8 - 2 2 5 7 3 7 号公報、日本国特開平 8 - 2 7 7 3 4 4 号公報、日本国特開平 8 - 2 0 8 9 7 2 号公報、日本国特開平 9 - 3 3 1 2 号公報、日本国特開平 9 - 4 8 9 1 2 号公報、日本国特開平 9 - 9 5 6 1 0 号公報、日本国特開平 9 - 1 0 4 8 1 1 号公報、日本国特開平 9 - 1 2 4 9 2 0、日本国特開平 9 - 1 4 3 3 5 7 号公報、日本国特開平 9 - 1 6 5 5 1 8 号公報 (E P 7 4 7 4 2 4)、日本国特開平 9 - 1 7 6 4 7 1 号公報、日本国特開平 9 - 1 8 3 8 9 3 号公報、日本国特開平 9 - 1 8 8 8 0 8 号公報 (E P 7 7 1 8 5 1)、日本国特開平 9 - 1 9 4 7 1 3 号公報等に開示されている。

近年の機器の軽量化・薄肉化志向にともない、軽量薄肉な成形品の製造に有用な高い熔融流動性と耐衝撃性とを併せ持つ P C / A B S / リン系難燃剤組成物が要求されている。しかし、上記の特許公報においては十分に高い熔融流動性と耐衝撃性とを併せ持つ P C / A B S / リン系難燃剤組成物は得られていない。

PC/ABS/リン系難燃剤組成物において高い熔融流動性を達成するために、組成物におけるABSやSAN（スチレン-アクリロニトリル共重合体）の配合比率を高めて熔融流動性の改良を行う試みがなされている。しかしながら、この改良法では、得られた樹脂組成物の難燃性が低下し、燃焼時の燃えたれが発生するという問題があった。更に、このような樹脂組成物は耐衝撃性や耐熱性が低いという問題もあった。また、分子量の低いポリカーボネートを用いてPC/ABS/リン系難燃剤組成物熔融流動性を向上させる方法もあるが、この方法では耐衝撃性が低下してしまう。

また、日本国特公昭62-25179号公報ではポリカーボネート、ABS及びMBS（メチルメタクリレート-ブタジエンスチレン共重合体）からなる組成物が、また米国特許第4,390,657号公報にはポリカーボネート、ABS、及びブチルアクリレートゴムにアクリレートモノマーを共重合して得られるアクリルゴム系多層インターポリマーからなる組成物が開示されており、ウエルド強度の改良や低温耐衝撃性の改良がその効果として挙げられている。しかし、熔融流動性を向上させるための技術に関する記載はなく、難燃性を向上させるための技術に関しても記載はない。さらに、アクリルゴム系多層インターポリマーの耐衝撃性改良効果は十分とはいえない。

また、日本国特開平6-240127号公報（WO93/22382号に対応）並びに日本国特開平8-3397号公報に

はリン化合物オリゴマーを使用するPC/ABS/リン系難燃剤組成物にさらに特殊ゴムとして、ポリオルガノシロキサン及びポリアルキル（メタ）アクリレートを含むゴムにビニル単量体がグラフトしてなる複合ゴム（シリコンーアクリル複合ゴム）を用いる技術が開示されている。しかしながら、該公報で使用されているシリコンーアクリル複合ゴムは、上記のポリオルガノシロキサン及びポリアルキル（メタ）アクリレートを含むゴムに対するビニル単量体の反応性が低いため、ビニル単量体を上記ゴムにグラフトするのが容易でない。そのため、シリコンーアクリル複合ゴムは煩雑な製造工程を必要とし、さらに製造コストの観点からも不利である。また、PC/ABS/リン系難燃剤組成物にシリコンアクリル複合ゴムを使用する場合は、しばしば、成形時に組成物を成形機内部に滞留させた際に耐衝撃性が低下する欠点がある。

また、PC/ABS/リン系難燃剤組成物においては、配合されるリン系難燃剤のためにPC樹脂が本来有する高い耐熱性が損なわれる場合がある。該組成物の耐熱性は難燃剤自身の熱的性質、粘度、樹脂に対する相溶性等の性質や、難燃剤の樹脂に対する添加量、更には該組成物中のPCの配合比率などの様々な因子によって影響されるが、特に難燃剤の物性に大きく影響される。従って、耐熱性が維持できるリン系難燃剤の開発が強く望まれている。

また、PC/ABS/リン系難燃剤組成物において使用され

ているリン酸エステルの耐加水分解性が低い場合は、組成物から得られた成形体の機械的物性の劣化が激しく、特に、伸びや耐衝撃性の低下を引き起こす。この機械的物性の劣化は特に成形体が高温高湿の環境におかれた場合に顕著となり、例えば機器のハウジングとして使用される場合において必要な物性が維持できなくなることがある。さらに、劣化が著しい材料は一般にリサイクル使用が困難である場合が多い。これらは製品の長期の品質保持性やリサイクル性を損なう重大な問題であり、その改良が望まれている。

さらに、リン系難燃剤を用いたPC/ABS/リン系難燃剤組成物では、しばしば、成形の際にリン系難燃剤等が金型表面に付着する現象、すなわちモールドデポジット(MD)が発生し、これにより成形体の表面外観や生産性が損われる場合がある。リン酸エステルオリゴマー系難燃剤が用いられる場合は、トリフェニルホスフェート等に代表されるモノリン酸エステルを使用する場合に比べてMDの発生を抑制できるが、通常使用されているリン酸エステルオリゴマーではMDの抑制の効果が十分であるとは言えず、その改良が望まれている。

以上のように、安全上のための高い難燃性はもとより、高い熔融流動性、高い耐衝撃性及び高い耐熱性を同時に兼ね備え且つ機械的物性の安定性に優れ、さらには、成形の際のMDが少ないポリカーボネート系難燃樹脂組成物が強く求められているものの、上記の物性が全て満足できるレベルでバランスされた

ポリカーボネート系難燃樹脂組成物は未だ得られていないのが現状であり、そのような優れたポリカーボネート系難燃樹脂組成物の開発が望まれていた。

発明の概要

このような状況下、本発明者らは、上記のような優れたポリカーボネート系難燃樹脂組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、驚くべきことに、芳香族ポリカーボネート樹脂(A)、芳香族ビニル単量体単位(b-1)及びシアン化ビニル単量体単位(b-2)を含む共重合体(B)、芳香族ビニル化合物(c-1)とシアン化ビニル化合物(c-2)とをゴム状重合体(c-3)の存在下で共重合して得られるシアナイド含有グラフト共重合体(C)、芳香族ビニル化合物(d-1)とアルキル(メタ)アクリレート(d-2)とをゴム状ブタジエン重合体(d-3)の存在下で共重合して得られる(メタ)アクリレート含有グラフト共重合体(D)、及び少なくとも1種の有機リン化合物オリゴマー(E)を含んでなるポリカーボネート系難燃樹脂組成物が、優れた難燃性、熔融流動性、耐衝撃性及び耐熱性を併せ持ち且つ機械的物性の安定性に優れ、さらに成形の際のモールドデポジット(MD)の発生が極めて少ないという事実を見出した。この新しい知見に基づき、本発明を完成したものである。

従って、本発明の1つの主要な目的は、優れた難燃性、熔融

流動性、耐衝撃性及び耐熱性を併せ持ち且つ機械的物性の安定性に優れ、さらに成形の際のMDの発生が極めて少ないといポリカーボネート系難燃樹脂組成物を提供することにある。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、添付の図面を参照しながら行う以下の詳細な説明及び請求の範囲の記載から明らかになる。

図面の簡単な説明

図面において：

図1は、実施例9～12及び比較例4～7において得られた樹脂組成物のゴム含有量と、Izod衝撃強度及びメルトフローレート（MFR）との関係を示したグラフである。■は実施例9～12で得られた樹脂組成物のIzod衝撃強度を示し、●は実施例9～12で得られた樹脂組成物のMFRを示し、□は比較例4～7で得られた樹脂組成物のIzod衝撃強度を示し、○は比較例4～7で得られた樹脂組成物のMFRを示す。

図2は、実施例4で得られた樹脂組成物の透過型電子顕微鏡（transmission electron microscope, TEM）写真である。

図3は、比較例2で得られた樹脂組成物のTEM写真である。

発明の詳細な説明

本発明によれば、

芳香族ポリカーボネート樹脂（A）50～98重量部：

芳香族ビニル単量体単位 (b-1) 及びシアン化ビニル単量体単位 (b-2) を含む共重合体 (B) 0.1 ~ 49 重量部、

芳香族ビニル化合物 (c-1) とシアン化ビニル化合物 (c-2) とをゴム状重合体 (c-3) の存在下で共重合して得られるシアナイド含有グラフト共重合体 (C) 0.5 ~ 30 重量部、

芳香族ビニル化合物 (d-1) とアルキル (メタ) アクリレート (d-2) とをゴム状ブタジエン重合体 (d-3) の存在下で共重合して得られる (メタ) アクリレート含有グラフト共重合体 (D) 0.5 ~ 30 重量部、及び

少なくとも1種の有機リン化合物オリゴマー (E) 0.1 ~ 30 重量部を含み、

但し、成分 (A)、(B)、(C) 及び (D) の合計量が 100 重量部である、

ことを特徴とするポリカーボネート系難燃樹脂組成物が提供される。

次に、本発明の理解を容易にするために、まず本発明の基本的特徴及び好ましい諸態様を列挙する。

1. 芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) 50 ~ 98 重量部：

芳香族ビニル単量体単位 (b-1) 及びシアン化ビニル単量体単位 (b-2) を含む共重合体 (B) 0.1 ~ 49 重量部、

芳香族ビニル化合物 (c-1) とシアン化ビニル化合物 (c

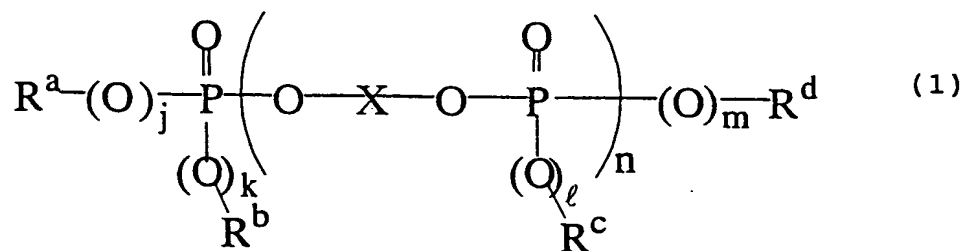
- 2) とをゴム状重合体 (c-3) の存在下で共重合して得られるシアナイド含有グラフト共重合体 (C) 0.5 ~ 30 重量部、

芳香族ビニル化合物 (d-1) とアルキル (メタ) アクリレート (d-2) とをゴム状ブタジエン重合体 (d-3) の存在下で共重合して得られる (メタ) アクリレート含有グラフト共重合体 (D) 0.5 ~ 30 重量部、及び

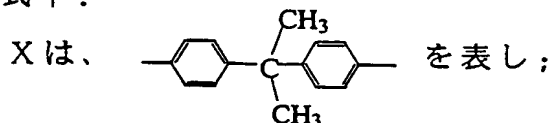
少なくとも 1 種の有機リン化合物オリゴマー (E) 0.1 ~ 30 重量部を含み、

但し、成分 (A)、(B)、(C) 及び (D) の合計量が 100 重量部である、
ことを特徴とするポリカーボネート系難燃樹脂組成物。

2. 該少なくとも 1 種の有機リン化合物オリゴマー (E) が各々下記式 (1) :



(式中:



R^a 、 R^b 、 R^c 及び R^d は各々独立して炭素数6～20のアリール基を表し；

n は1～5の正の整数を表し；

j 、 k 、 l 及び m は各々独立して0または1である）
で表される化合物群より選ばれることを特徴とする前項1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

3. 該式(1)中の R^a 、 R^b 、 R^c 及び R^d が各々独立してフェニル基又はキシリル基を表し、但し該式(1)の化合物が各々少なくとも1つのフェニル基及び少なくとも1つのキシリル基を含有することを特徴とする前項2に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

4. 該(メタ)アクリレート含有グラフト共重合体(D)中の該ゴム状ブタジエン重合体(d-3)の濃度が65～95重量%であり、該グラフト重合体(D)中の該成分(d-1)の該成分(d-2)に対する重量比が80/20～5/95であることを特徴とする前項1～3のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

5. 該芳香族ポリカーボネート(A)の重量平均分子量が15,000～30,000であり、該共重合体(B)の重量平均分

子量が 50,000～180,000であることを特徴とする
前項 1～4 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

6. 該成分 (E) が、複数の異なる有機リン化合物オリゴマー
を含み、該複数の異なる有機リン化合物オリゴマーの重量平均
縮合度 (N) が 1～1.2 未満であることを特徴とする前項 1
～5 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

7. 該成分 (E) の酸価が 1 mg KOH / g 未満であることを
特徴とする前項 1～6 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

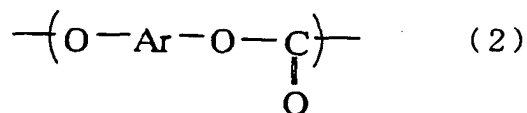
8. 該成分 (E) の酸価が 0.1 mg KOH / g 未満であるこ
とを特徴とする前項 7 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

9. さらにテトラフルオロエチレンポリマーを含むことを特徴
とする前項 1～8 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

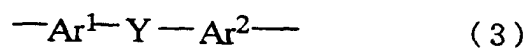
以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の組成物の (A) 成分として好ましく用いられる芳香
族ポリカーボネート樹脂 (A) は、下記式 (2) で表される繰
り返し単位からなる主鎖を有する。

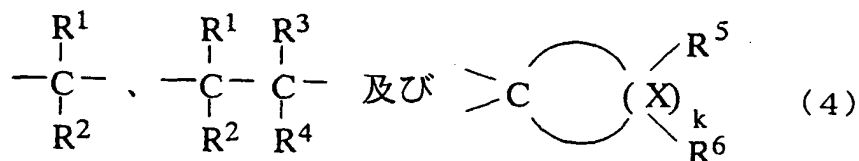
13



(式中、Ar は、二価の C₅ ~ C₂₀₀ 芳香族残基であり、例えば、フェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、ピリジレンであり、それらは非置換又は置換されていてもよく、あるいはまた、下記式 (3) で表されるものが挙げられる。)



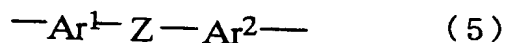
(式中、Ar¹ 及び Ar² は、それぞれアリーレン基である。例えばフェニレン、ナフチレン、ビフェニレン、ピリジレン等の基を表し、それらは非置換又は置換されていてもよく、Y は式 (4) で表されるアルキレン基または置換アルキレン基である。)



(式中、R¹、R²、R³ 及び R⁴ はそれぞれ独立に水素原子、C₁ ~ C₆ 低級アルキル基、C₅ ~ C₁₀ シクロアルキル基、C₆ ~ C₃₀ アリール基、C₇ ~ C₃₁ アラルキル基であ

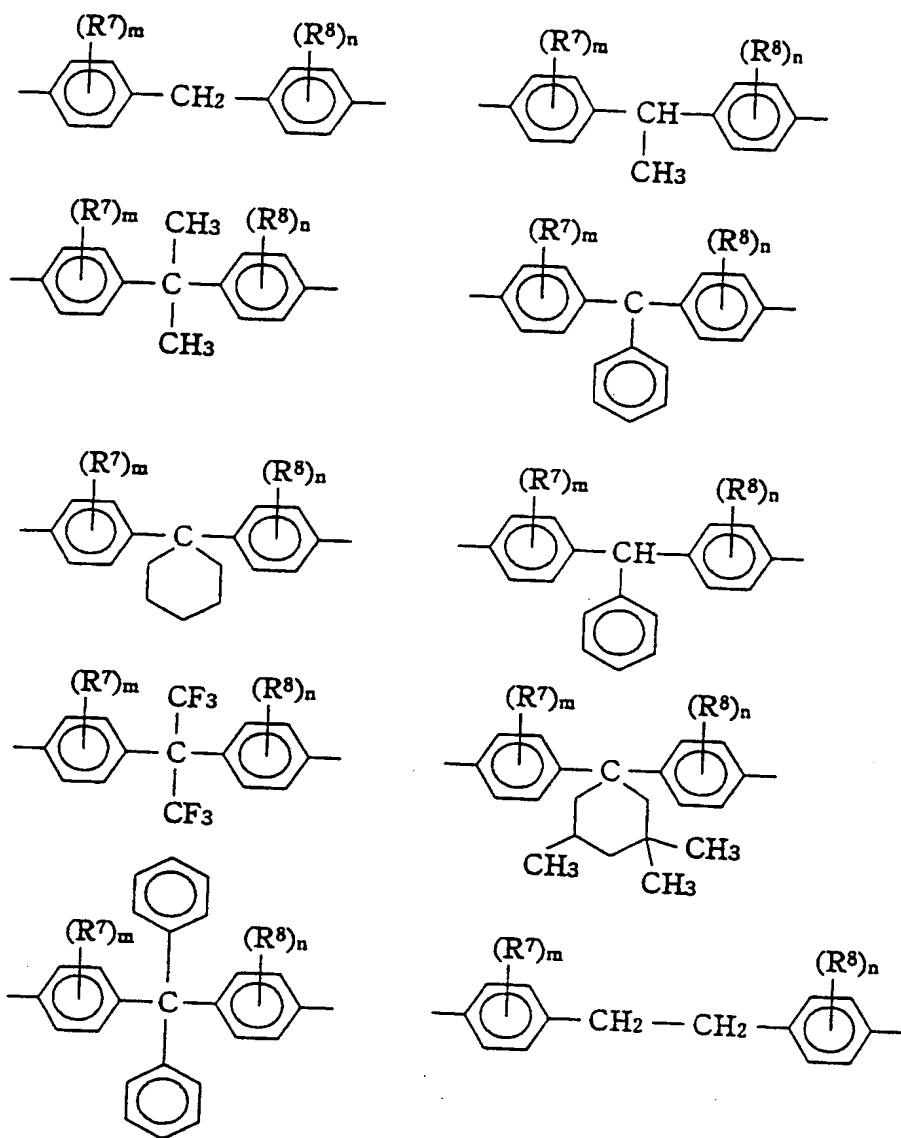
って、場合によりハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基で置換されていてもよく、 k は $3 \sim 11$ の整数であり、 R^5 及び R^6 は、各 X について個々に選択され、お互いに独立に水素原子、または $C_1 \sim C_6$ 低級アルキル基、 $C_6 \sim C_{30}$ アリール基であって、場合によりハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基で置換されていてもよく、 X は炭素原子を表す。)

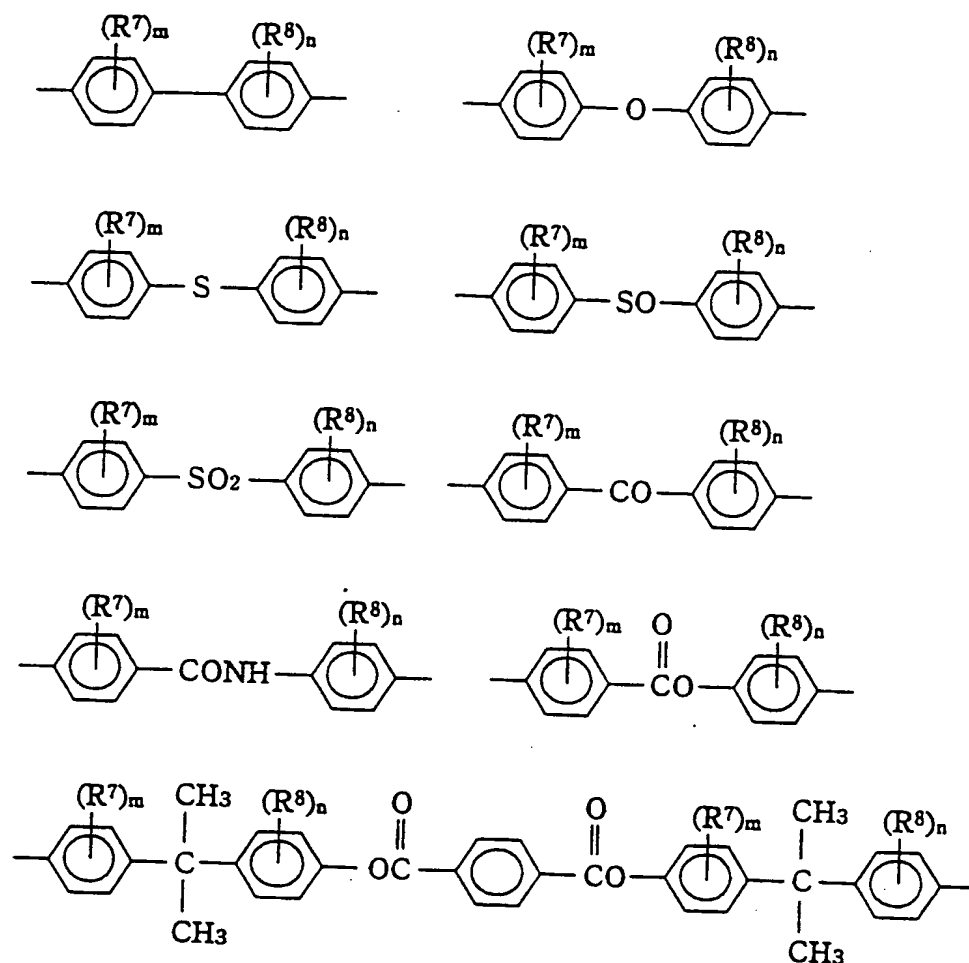
また、下記式 (5) で示される二価の芳香族残基を共重合体成分として含有していても良い。



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 は式 (3) と同じ。 Z は単結合、または、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CON(R^1)-$ (R^1 は式 (4) と同じ) 等の二価の基である。)

これら二価の芳香族残基の具体例としては、下記式で表されるもの等が挙げられる。

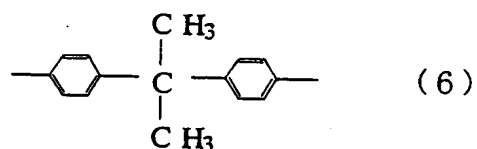




(式中、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基、 $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル基または $C_6 \sim C_{30}$ アリール基である。 m 及び n は 1 ～ 4 の整数で、 m が 2 ～ 4 の場合には各 R^7 はそれぞれ同一でも異なるものであってもよいし、 n が 2 ～ 4 の場合は各 R^8 はそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。)

なかでも、下記式 (6) で表されるものが好ましい一例であ

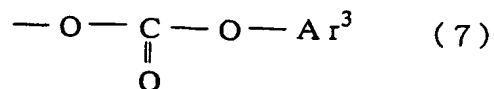
る。



特に、下記の式(6)で表されるものをA_rとする繰り返し単位を85モル%以上(ポリカーボネート中の全モノマー単位を基準として)含むポリカーボネートが特に好ましい。

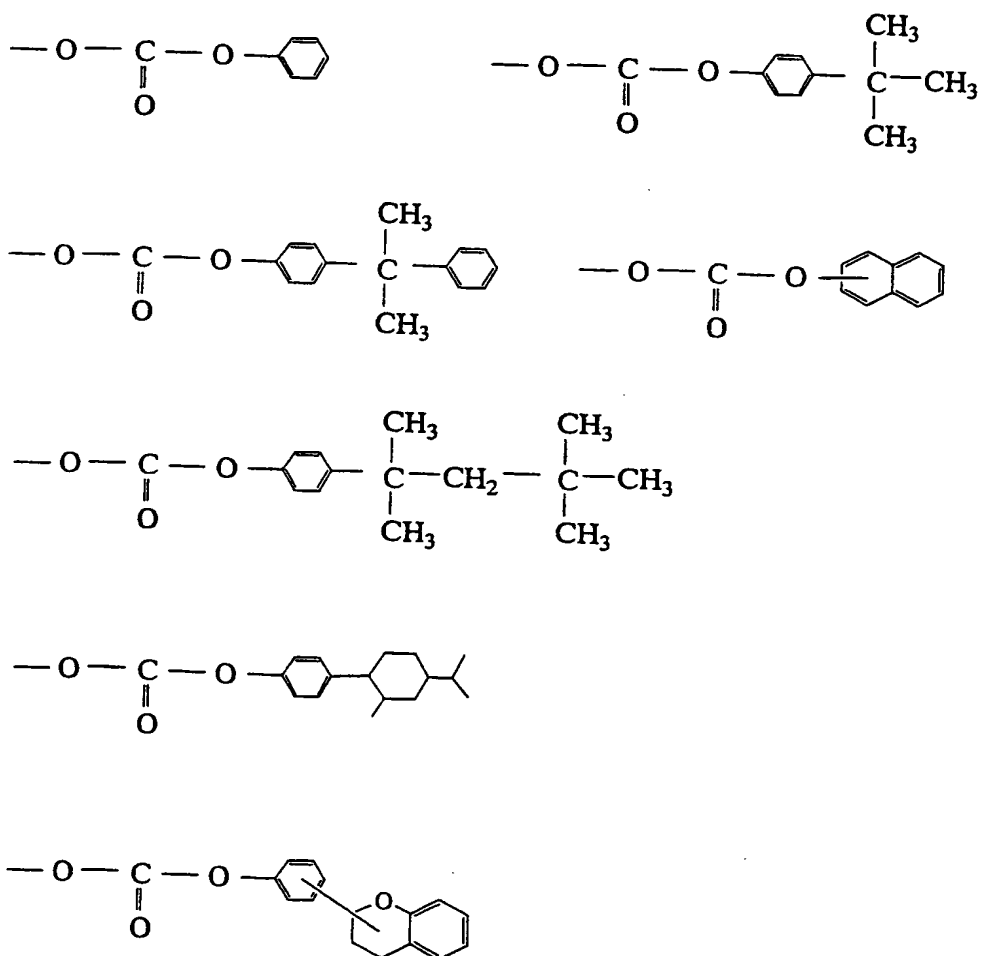
また、本発明に用いることができるポリカーボネートは、三価以上のC₆~C₃₀₀芳香族残基を共重合成分として含有していても良い。

ポリマー末端の分子構造は特に限定されないが、フェノール性水酸基、アリールカーボネート基、アルキルカーボネート基から選ばれた1種以上の末端基を結合することができる。アリールカーボネート末端基は、下記式(7)で表される。

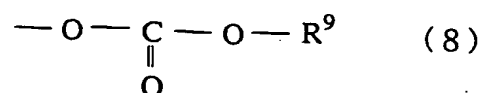


(式中、A_r³は一価のC₆~C₃₀芳香族残基であり、芳香環は置換されていても良い。)

アリールカーボネート末端基の具体例としては、例えば、下記式で表されるものが挙げられる。

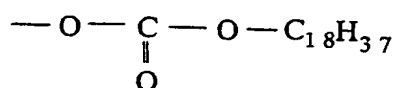


アルキルカーボネート末端基は下記式 (8) で表される。



(式中、R⁹ は炭素数 1 ~ 20 の直鎖もしくは分岐アルキル基を表す。)

アルキルカーボネート末端基の具体例としては、例えば下記式で表されるものが挙げられる。



これらの末端基の中で、フェノール性水酸基、フェニルカーボネート基、p-tert-ブチルフェニルカーボネート基、p-クミルフェニルカーボネート等が好ましく用いられる。

本願において、フェノール性水酸基末端と他の末端との比率は、特に限定されないが、より優れた溶融流動性を得る観点からは、フェノール性末端基の比率が全末端基数の20%以上であることが好ましく、20～80%の範囲にあることが更に好ましい。フェノール性末端基の比率が全末端基数の80%を超えると、溶融時の熱安定性が若干低下する傾向がある。

フェノール性水酸基末端量の測定方法は、一般にNMRを用いて測定する方法（NMR法）や、チタンを用いて測定する方法（チタン法）や、UVもしくはIRを用いて測定する方法（UV法もしくはIR法）で求めることができる。

本発明に用いられるポリカーボネート樹脂(A)の重量平均

分子量 (\bar{M}_w) は、一般に 5,000 ~ 50,000 の範囲にあることが好ましく、より好ましくは 10,000 ~ 40,000 であり、さらに好ましくは 15,000 ~ 30,000 であり、特に好ましくは 18,000 ~ 25,000 である。5,000 未満では耐衝撃性が不十分になる傾向があり、また、50,000 を越えると、熔融流動性が不十分になる傾向がある。

本発明において、ポリカーボネートの重量平均分子量 (\bar{M}_w) の測定は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) を用いて行い、測定条件は下記の通りである。即ち、テトラヒドロフランを溶媒とし、ポリスチレンゲルを使用し、標準単分散ポリスチレンの校正曲線から下式を用いる計算によって得られた換算分子量校正曲線を用いて求められる。

$$M_{PC} = 0.3591 M_{PS}^{1.0388}$$

(M_{PC} はポリカーボネートの分子量、 M_{PS} はポリスチレンの分子量)

本発明の組成物における芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) は、公知の方法で製造したものを使用することができる。具体的には、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体 (例えばホスゲン) を水酸化ナトリウム水溶液及び塩化メチレン溶媒の存在下に反応させる界面重合法 (例えばホスゲン法)、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステル (例えばジ

フェニルカーボネート)などを反応させるエステル交換法(熔融法)、ホスゲン法または熔融法で得られた結晶化カーボネートプレポリマーを固相重合する方法(日本国特開平1-158033(米国特許第4,948,871号に対応))、日本国特開平1-271426、日本国特開平3-68627等(米国特許第5,204,377号に対応))等の方法により製造されたものが用いられる。

好ましいポリカーボネート樹脂としては、2価フェノール(芳香族ジヒドロキシ化合物)と炭酸ジエステルとからエステル交換法にて製造された実質的に塩素原子を含まないポリカーボネート樹脂があげられる。

本発明では異なる構造や分子量の2種以上の異なるポリカーボネートを組み合わせて成分(A)として使用することも可能である。

本発明の組成物における成分(A)の量は、成分(A)、(B)、(C)及び(D)の合計100重量部に対し、50重量部～98重量部、好ましくは60～95重量部、さらに好ましくは70～90重量部である。成分(A)が50重量部未満であると耐熱性と難燃性が不十分になり、一方、98重量部を超えると熔融流動性が不足する。

本発明の組成物における共重合体(B)は、芳香族ビニル単量体単位(b-1)及びシアン化ビニル単量体単位(b-2)を含む共重合体である。成分(B)により、樹脂組成物の熔融

流動性を改善することができる。

ここで、共重合体 (B) の芳香族ビニル単量体単位 (b-1) を形成するために用いることができる芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、ビニルキシレン、p-ターシャリーブチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレン等を挙げることができ、これらは単独で又は2種以上混合して用いられる。好ましくはスチレン、 α -メチルスチレンである。

また、シアン化ビニル単量体 (b-2) としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等を挙げることができ、これらは単独で又は2種以上混合して用いられる。

該共重合体 (B) の重量平均分子量は一般に30,000～300,000であり、好ましくは80,000～200,000、更に好ましくは100,000～180,000、最も好ましくは120,000～150,000である。

該共重合体 (B) 中の (b-1) / (b-2) の組成比は特に限定されないが、好ましくは (b-1) が95～50重量%、(b-2) が5～50重量%であり、更に好ましくは、(b-1) が92～65重量%、(b-2) が8～35重量%である。

また、成分 (B) は、本発明の優れた効果が得られる限り、上記の成分 (b-1) 及び成分 (b-2) の他にこれらと共重合可能な単量体を含んでいてもよい。そのような共重合可能な単量体としては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ)

アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート（好ましくはブチルアクリレート）；アクリル酸、メタクリル酸などの（メタ）アクリル酸；無水マレイン酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸；N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド；グリシジルメタクリレート等のグリシジル基含有単量体が挙げられる。これらの単量体は1種あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

成分（B）の好ましい例としては、スチレン-アクリロニトリル共重合体樹脂（SAN）やブチルアクリレート-アクリロニトリル-スチレン共重合体樹脂（BAAS）等を挙げることができる。これらの中で、BAASは樹脂組成物の熔融流動性を改良する上で特に好適に使用することができる。上記BAASはブチルアクリレート単量体を2～20重量%含むことが好ましい。

成分（B）の製造方法としては、バルク重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合など通常公知の製造方法を挙げることができる。

本発明の樹脂組成物における成分（B）の量は、成分（A）、（B）、（C）及び（D）の合計100重量部に対し、0.1～49重量部、好ましくは1～30重量部、さらに好ましくは

3～20重量部である。成分(B)の量が0.1重量部未満であると熔融流動性が不充分になり、一方、49重量部を超えると耐熱性や難燃性が不充分になる。

本発明では、異なる構造や分子量の2種以上の異なる共重合体を組み合わせて成分(B)として使用することも可能である。

本発明の組成物における成分(C)は、芳香族ビニル化合物(c-1)とシアニ化ビニル化合物(c-2)とをゴム状重合体(c-3)の存在下で共重合して得られるシアナイド含有グラフト共重合体(C)である。芳香族ビニル化合物(c-1)及びシアニ化ビニル化合物としては、それぞれ、前記した成分(B)を得るために用いる芳香族ビニル化合物とシアニ化ビニル化合物と同様のものを用いることができる。

また、成分(c-3)のゴム状重合体に関しては、ガラス転移温度が0℃以下のゴム状重合体を用いることが好ましく、ガラス転移温度が-10℃以下のゴム状重合体を用いることが更に好ましく、ガラス転移温度が-30℃以下のゴム状重合体を用いることが最も好ましい。

成分(c-3)としてのゴム状重合体の具体的例としては、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム等のジエン系ゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合ゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重

合ゴム、スチレンーイソプレンプロック共重合ゴム等のブロック共重合体、及びこれらの水素添加物等を使用することができる。これらの重合体の中で、ポリブタジエン、スチレンーブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリルーブタジエン共重合ゴム、ポリアクリル酸ブチル等が好ましい。

シアナイド含有グラフト共重合体 (C) は、上記ゴム状重合体 (c-3) に、芳香族ビニル化合物 (c-1) とシアン化ビニル化合物 (c-2)、及び必要に応じて、アクリル酸、メタクリル酸などの (メタ) アクリル酸類、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、2-エチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のアルキル (メタ) アクリレート、無水マレイン酸等の α , β -不飽和カルボン酸、N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド、グリシジルメタクリレート等のグリシジル基含有単量体からなる群より選ばれるの少なくとも1種を、乳化重合法、塊状重合法、懸濁重合法、塊状・懸濁重合法又は溶液重合法等の方法でグラフト重合することにより製造することができる。上記の重合方法のうち、特に乳化重合法が好ましい。

シアナイド含有グラフト共重合体 (C) における、ゴム状重合体 (c-3) の量は通常10~85重量%、好ましくは30~82重量%、更に好ましくは40~80重量%である。成分

(C)におけるゴム状重合体(c-3)の量が10重量%未満では耐衝撃性の改良効果が低くなる傾向があり、85重量%を超えると組成物中での成分(C)の分散が不十分となる傾向がある。また、ゴム状重合体(c-3)としてブタジエン系重合体を用いる場合にはブタジエン系重合体のブタジエン含量は50重量%以上が好ましい。

また、(c1)/(c2)の組成比(重量比)は特に限定されず、用途に応じて適宜選択すれば良いが、通常(c1)/(c2)は90/10~60/40、好ましくは85/15~65/35、更に好ましくは80/20~70/30である。

本発明において最も好ましいシアナイド含有グラフト共重合体(C)として、乳化重合により得られた粒子状のグラフト共重合体を挙げるができる。この場合にグラフト共重合体の平均粒径は0.1~1.5 μ mが好ましく、より好ましくは0.15~0.8 μ m、さらに好ましくは0.2~0.6 μ mであり、最も好ましくは0.25~0.4 μ mである。0.1 μ m未満になると樹脂組成物の耐衝撃性が低下する傾向にあり、1.5 μ mを超えると成形品の外観が悪くなる傾向にある。

本発明の樹脂組成物における、シアナイド含有グラフト共重合体(C)の好ましい具体例として、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体(ABS)、アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-スチレン共重合体(AES)、アクリロニトリル-塩素化ポリエチレン-スチレン共重合体(ACS)、

アクリロニトリル-アクリル系弾性重合体-スチレン共重合体 (AAS) を挙げることができる。

本発明の樹脂組成物では成分 (C) として挙げた上記のシアナイド含有グラフト共重合体は単独で用いても、粒径や構造が異なる2種以上の共重合体を混合して用いてもよい。

本発明の組成物における成分 (C) の量は、成分 (A)、(B)、(C) 及び (D) の合計 100 重量部に対し、0.5 重量部～30 重量部、好ましくは 1～20 重量部、さらに好ましくは 3～15 重量部である。成分 (C) が 0.5 重量部未満であると耐衝撃性の改良効果が不十分になり、一方、30 重量部を超えると熔融流動性や剛性が不十分になる。

本発明で用いられる成分 (D) は、芳香族ビニル化合物 (d-1) とアルキル (メタ) アクリレート (d-2) とをゴム状ブタジエン重合体 (d-3) の存在下で共重合して得られる (メタ) アクリレート含有グラフト共重合体である。本発明では、(メタ) アクリレート含有グラフト共重合体 (D) は、熔融流動性及び耐衝撃性を共に向上させるために必須の成分である。さらに、グラフトゴム成分としてシアナイド含有グラフト共重合体 (C) のみならず、(メタ) アクリレート含有グラフト共重合体 (D) をも含んでなる本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、グラフトゴム成分として (C) 成分のみ含有するポリカーボネート樹脂組成物に比べて、樹脂組成物の黄変が少なく、これにより染料による着色性が改善される。さらに、(メタ) アクリレー

ト含有グラフト共重合体 (D) の使用により、ウエルド強度をも向上させることができる。

芳香族ビニル化合物 (d-1) の例としては、前記した成分 (B) を得るために用いる芳香族ビニル化合物と同様のものを挙げることができる。

アルキル (メタ) アクリレート (d-2) の例としては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、2-エチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等を挙げるすることができる。

ゴム状ブタジエン重合体 (d-3) は、ブタジエン含量が50重量%以上であることが好ましい。ゴム状ブタジエン重合体 (d-3) は、ガラス転移温度が -20°C 以下のものが好ましく、 -30°C 以下のものであることが更に好ましく、 -50°C 以下のものであることが最も好ましい。成分 (d-3) は、ポリブタジエンでもよいし、ブタジエンをそれと共重合可能な他の単量体や架橋剤などと共重合させて得られる共重合体であってもよい。

ゴム状ブタジエン重合体 (d-3) の好ましい具体例としては、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、ブタジエン-アクリル酸ブチル共重合体ゴム等が挙げられる。これらの内、樹脂組成物の熔融流動性と耐衝撃性とを共に向上させる観点から、

ポリブタジエン及びスチレン-ブタジエン共重合体ゴムが特に好ましい。

(メタ)アクリレート含有グラフト共重合体(D)におけるゴム状ブタジエン重合体(d-3)の量は通常、65～90重量%、好ましくは70～85重量%、更に好ましくは75～83重量%である。成分(D)におけるゴム状ブタジエン重合体(d-3)の使用量が65重量%未満では耐衝撃性の改良効果が低くなる傾向があり、90重量%を超えると得られる組成物中の成分(D)の分散性が低下する傾向がある。

また、成分(D)における芳香族ビニル化合物(d-1)のアルキル(メタ)アクリレート(d-2)に対する重量比(d-1)/(d-2)は80/20～5/95であることが好ましい。(d-1)/(d-2)が上記組成範囲から外れる場合は耐衝撃性改良効果が不十分となる傾向にある。(d-1)/(d-2)は、更に好ましくは60/40～10/90であり、最も好ましくは50/50～20/80である。

本発明に用いる(メタ)アクリレート含有グラフト共重合体(D)は、ゴム状ブタジエン重合体(d-3)に、芳香族ビニル化合物(d-1)及びアルキル(メタ)アクリレート(d-2)、さらに必要に応じて、アクリル酸、メタクリル酸などの(メタ)アクリル酸類、無水マレイン酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸、N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド、グリシジルメ

タクリレート等のグリシジル基含有単量体からなる群から選ばれる少なくとも1種の単量体を乳化重合法、塊状重合法、懸濁重合法、塊状・懸濁重合法又は溶液重合法等の方法でグラフト重合させて得ることができる。上記の重合方法の内、乳化重合法が特に好ましい。

乳化重合法による成分(D)の製造方法の例としては下記の(1)～(3)の方法が挙げられる。

(1) ゴム状ブタジエン重合体(d-3)に成分(d-1)及び成分(d-2)を同時にグラフト重合させる方法、

(2) ゴム状ブタジエン重合体(d-3)にまず成分(d-1)をグラフト重合し、しかる後に成分(d-2)をグラフトさせる方法、及び

(3) ゴム状ブタジエン重合体(d-3)にまず成分(d-2)をグラフトさせ、しかる後に成分(d-1)をグラフトさせる方法。

本発明では上記(2)の方法で得られた成分(D)が、組成物の熔融流動性と耐衝撃性とを共に向上させる上で特に好ましい。また、この際、成分(d-2)としてメチルメタクリレートを用いることが特に好ましい。

上記の(メタ)アクリレート含有グラフト共重合体(D)を含有する本発明の樹脂組成物における分散形態を透過型電子顕微鏡(transmission electron microscope, TEM)によって観察すると、(メタ)アクリレート含有グラフト共重合体(D)が

共重合体 (B) のドメイン中のみならず、組成物のマトリックス相を形成する芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) 中にも分散していることが分かる (実施例 4 で得られた組成物の TEM 写真である図 2 参照)。一方、グラフトゴム成分としてシアナイド含有グラフト共重合体 (C) のみを使用する場合は成分 (C) のほとんどが共重合体 (B) 中のみに分散する分散形態をとり、従って、ゴム成分がポリカーボネート中にはほとんど分散しない (比較例 2 で得られた組成物の TEM 写真である図 3 参照)。上記のような本発明の組成物の分散形態が、優れた熔融流動性及び優れた耐衝撃性の発現に大きく寄与していると考えられる。

また本発明では、(メタ)アクリレート含有グラフト共重合体 (D) は粒状であることが好ましく、この際成分 (D) の平均粒径は $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.15 \sim 0.8 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.2 \sim 0.6 \mu\text{m}$ である。粒状の(メタ)アクリレート含有グラフト共重合体 (D) は上記の乳化重合法によって得ることができる。成分 (D) の平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満になると樹脂組成物の耐衝撃性が低下する傾向にあり、 $1.5 \mu\text{m}$ を超えると成形品の外観が悪くなる傾向にある。

乳化重合法で(メタ)アクリレート含有グラフト共重合体 (D) を製造する際には、粒状の成分 (d-3) を用いる。粒状の成分 (d-3) はそれぞれ独立した粒径が $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ の比較的大きな粒径を有する粒子からなる場合であっても、一次粒

子径が $0.01 \sim 0.15 \mu\text{m}$ の微小粒径ゴムを凝集させてなる、いわゆる肥大化ゴム粒子からなっているとしても構わない。また、成分 (d-3) は、幅広い粒径分布を有していてもよく、粒径が比較的大きく異なる粒子の混合物であってもよい。

通常、乳化重合法で成分 (D) を製造する際には、得られた高分子ラテックスから目的物であるゴム成分 ((メタ)アクリレート含有グラフト共重合体 (D)) を取り出すために凝固プロセスを行う。本発明においては、上記の凝固プロセスにおいて硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、塩化カルシウム等の金属塩を用いずに、酸により凝固させて得られたゴム状ブタジエン重合体を成分 (d-3) として用いることが好ましい。

本発明の樹脂組成物に用いる成分 (D) の好ましい具体例としては、日本国三菱レーヨン (株) より製造されている、「メタブレン C-223A」及び「メタブレン C-323A」、日本国鐘淵化学工業 (株) より製造されている「カネエース M-511」及び「カネエース B-564」等が挙げられる。

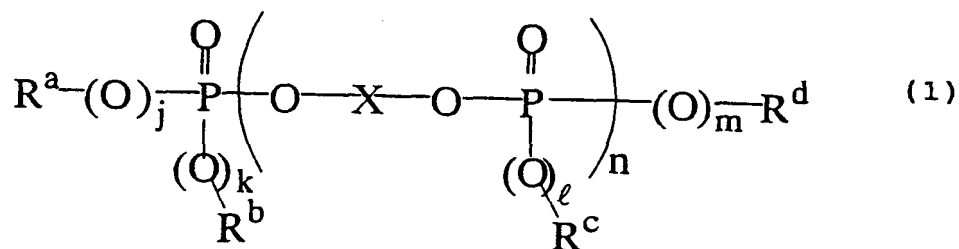
本発明では上記の成分 (D) としては上記の (メタ)アクリレート含有グラフト共重合体を単独、又は2種以上組み合わせて使用することができるが、その配合量は成分 (A)、(B)、(C) 及び (D) の合計 100 重量部に対し、0.5 重量部～30 重量部、好ましくは 1～20 重量部、さらに好ましくは 3～15 重量部である。成分 (D) が 0.5 重量部未満であると耐衝撃性の改良効果が不十分になり、一方、30 重量部を超え

ると熔融流動性や剛性が不足する。

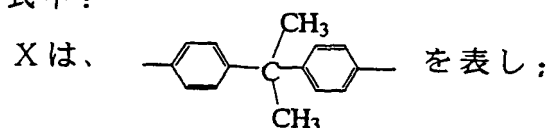
また、組成物中における成分（C）と成分（D）の組成比は特に限定されないが、重量比で（C）／（D）は90／10～40／60が好ましく、さらに好ましくは85／15～50／50、より好ましくは80／20～60／40である。また、成分（C）と成分（D）の合計の配合量は、成分（A）、（B）、（C）及び（D）の合計100重量部に対し、1～40重量部、好ましくは3～30重量部、より好ましくは5～20重量部で使用される。

本発明の成分（E）は、少なくとも1種の有機リン化合物オリゴマーである。本発明で用いる有機リン化合物オリゴマー（E）はリン原子を2つ以上有する化合物である。

本発明に用いられる成分（E）の例としては、下記式（1）で表される化合物群より選ばれるものを挙げることができる。



（式中：



R^a 、 R^b 、 R^c 及び R^d は各々独立して炭素数6～20の

アリール基を表し；

n は 1 ～ 5 の正の整数を表し；

j 、 k 、 l 及び m は各々独立して 0 または 1 である)

上記式 (1) における置換基 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d は、それぞれ独立的に、その 1 つ以上の水素原子が置換されていてもいなくてもよい。その 1 つ以上の水素原子が置換されている場合、置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ハロゲン化アリール基等が挙げられ、またこれらの置換基を組み合わせた基（例えばアリールアルコキシアルキル基等）、またはこれらの置換基を酸素原子、硫黄原子、窒素原子等を介して結合することによって組み合わせた基（例えば、アリールスルホニルアリール基等）を置換基として用いてもよい。置換基 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d として特に好ましいアリール基は、フェニル基、クレジル基、キシリル基、プロピルフェニル基、およびブチルフェニル基である。上記式 (1) の化合物における置換基 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d がアルキル基やシクロアルキル基であると、一般に熱安定性が不十分であり、溶融混練の際に分解が起こりやすい。

本発明に用いられる成分 (E) の例としての化合物群を表わす上記式 (1) おける X は、上記のようにジフェニロールジメチルメタン基である。通常使用されているオリゴマー系リン酸

エステルとしては、上記式（１）におけるXがレゾルシノール基やヒドロキノン基であるものが多いが、これらと比較して、（Xがジフェニロールジメチルメタン基である）上記式（１）で表される化合物群から選ばれるものを（E）として用いる場合は、有機リン化合物の耐加水分解性や熱安定性が向上し、樹脂組成物の機械的物性の劣化（特に高温高湿環境下での機械的物性の低下）を低レベルに抑え、材料の信頼性を著しく高めることができる。さらに、上記式（１）で表される有機リン化合物を使用することにより、成形加工時に金型表面に付着するモールドデポジット（MD）の発生量を、従来使用されているオリゴマー系リン酸エステルと比して、各段に低レベルにすることが可能である。

また、本発明では（E）成分として特に好ましいのは、該式（１）中の R^a 、 R^b 、 R^c 及び R^d が各々独立してフェニル基又はキシリル基を表し、但し該式（１）の化合物が各々少なくとも１つのフェニル基及び少なくとも１つのキシリル基を含有するものである（以下、屢々、この化合物を「フェニル基とキシリル基の両方を含有する式（１）の化合物」と称する）。そのような有機リン化合物（即ち、フェニル基とキシリル基の両方を含有する式（１）の化合物）を成分（E）として使用することにより、樹脂組成物の耐熱性をさらに向上させることができ、また、MDの発生を更に低レベルにすることが可能となる。上記フェニル基とキシリル基の両方を含有する式（１）の

化合物におけるキシリル基とフェニル基の数の割合は、1 : 1 ~ 1 : 3 であることが、難燃性、耐熱性、耐衝撃性、溶融流動性を高レベルでバランスさせる上で好ましい。また、キシリル基としては、2, 6-キシリル基が耐熱性と耐加水分解性の面で特に優れている。本発明における成分(E)としては、式(1)の置換基 R^a 、 R^b 、 R^c 及び R^d の全てがフェニル基の場合は樹脂組成物の耐熱性が、また、置換基 R^a 、 R^b 、 R^c 及び R^d の全てがキシリル基の場合は樹脂組成物の難燃性が、フェニル基とキシリル基の両方を含有する式(1)の化合物である場合に比べて若干劣る。フェニル基とキシリル基の両方を含有する式(1)の化合物としての有機リン系化合物は、日本国特開平9-12587に記載されている方法により、任意の構造のものを選択的に効率よく製造することができる。

式(1)で表される有機リン化合物オリゴマー(E)は、通常、式(1)において異なる n の値(n は自然数)を有する複数の異なる有機リン化合物オリゴマーの混合物として使用される場合が多い。この際、複数の異なる有機リン化合物オリゴマーをの重量平均縮合度(N)が1~1.2未満であることが好ましい。 N はゲルパーミエーションクロマトグラフィーあるいは液体クロマトグラフィーにより異なる n を有するそれぞれの成分の重量分率を求め、 n の重量平均により算出される。検出器はUV検出器、あるいはRI検出器が使用される。ただし、本発明における成分(E)と共に上記式(1)における n が0であ

る構造のものを併用する場合（すなわち1分子中のリン原子が1つのみである有機リン化合物を用いる場合）は、 n が0の化合物は N の計算から除外する。重量平均縮合度 N は、通常1以上5以下であり、1以上2以下が好ましく、1以上1.5以下が更に好ましく、1以上1.2未満が特に好ましい。 N が小さいほど樹脂との相溶性に優れ、熔融流動性に優れ、かつ難燃性が高い。特に、 $N=1$ の化合物は樹脂組成物における難燃性と熔融流動性のバランスが特に優れる。成分(E)としての式(1)の化合物の N が5以上である場合は、該化合物の粘度が大きくなり、特に高せん断速度領域での樹脂組成物の熔融流動性が低下する傾向があり、また、難燃性が低下する傾向がある。

さらに、本発明で用いられる(E)成分は、その酸価が1 mg KOH / g 未満であることが好ましく、より好ましくは0.7 mg KOH / g 未満であり、さらに好ましくは0.4 mg KOH / g 未満であり、特に好ましくは0.1 mg KOH / g 未満である。本発明者らによる検討結果によると、有機リン化合物の加水分解速度は、温度と有機リン化合物の初期酸価の値に大きく依存し、このため、有機リン化合物を難燃剤として使用するポリカーボネート系難燃性樹脂組成物の製造においても、初期酸価が低い有機リン化合物を使用することにより、耐環境劣化性の少ない、すなわち高温高湿環境下での物性低下、繰り返しコンパウンディングや射出成形等の成形加工による物性の低下等、が少ない樹脂組成物を得ることができる。

有機リン化合物オリゴマー（E）の配合量は必要な難燃性のレベルに応じて決められるが、成分（A）、（B）、（C）及び（D）の合計100重量部に対して、0.1～30重量部の範囲内である。0.1重量部未満では必要な難燃効果が発揮されない。30重量部を超えると樹脂組成物の耐衝撃性や耐熱性を低下させる。成分（E）の配合量は好ましくは0.5～20重量部の範囲であり、特に好ましい範囲は、5～18重量部の範囲である。

さらに、成分（E）に併用して滴下防止剤を用いることが好ましい。滴下防止剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレンやテトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体等のテトラフルオロエチレンポリマー、ポリテトラフルオロエチレン以外のパーフルオロアルカンポリマー、シリコンゴム、ポリカーボネート-ジオルガノシロキサン共重合体、シロキサンポリエーテルイミド、液晶ポリマー、シリコンアクリル複合ゴムなどがある。滴下防止剤として好ましいのはテトラフルオロエチレンポリマーであり、特に好ましいのはポリテトラフルオロエチレンである。テトラフルオロエチレンポリマーは、例えば、「ふっ素樹脂ハンドブック」（日本国、日刊工業新聞社 1990年刊）に記載のように、懸濁重合または乳化重合で製造される。滴下防止剤の配合量は、成分（A）、（B）、（C）及び（D）の合計100重量部に対して0.01～3重量部の範囲にあることが好ましく、より好ましくは0.05～2部であ

る。滴下防止剤の配合量が0.01重量部未満の場合は、燃焼時の滴下防止効果が不十分であり、高い難燃性が得られない。また、滴下防止剤の配合量が3重量部を超える場合は成形加工性および剛性が低下する。

さらに、成分(E)に併用して、(E)以外の難燃剤、例えば、メラミンなどの窒素含有有機化合物、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機化合物、酸化アンチモン、酸化ビスマス、酸化亜鉛、酸化スズ等の金属酸化物、赤燐、ホスフィン、次亜リン酸、亜リン酸、メタリン酸、ピロリン酸、無水リン酸等の無機系リン化合物、膨張黒鉛、シリカ、シリカ系ガラス熔融物等を、種々の公知の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に一般に用いられている量加えることができる。

また、本発明の樹脂組成物には、樹脂組成物の改質を行う目的で、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、炭酸カルシウム、タルク、雲母、などの無機フィラーや炭素繊維、木炭等の強化剤を添加することができる。これらの強化剤の好ましい添加量は、成分(A)、(B)、(C)及び(D)の合計100重量部に対して、0.01～60重量部、より好ましくは5～55重量部である。

さらに、所望ならば、通常の添加剤、すなわち、熱安定剤、酸化防止剤、滑剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、酸化チタン、表面改質剤、分散剤、可塑剤などを添加することができる。熱安定剤としては、チオエーテル系熱安定剤、ホスファ

イト系熱安定剤、及び、分子量500以上のフェノール系熱安定剤等があり、チオエーテル系熱安定剤としては、ジアルキル-3, 3'-チオジプロピネート、テトラキス[メチレン-3-(アルキルチオ)プロピオネート]メタン、ビス[2-メチル-4-(3-アルキル-チオプロピオニルオキシ)-5-ターシャリーブチルフェニル]スルフィドが好ましく、ホスファイト系熱安定剤としては、分子内にペンタエリスリトール骨格を有するものが好ましく、特にジ(2, 4-ジターシャリーブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジターシャリーブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトが好ましく、また、フェノール系安定剤としてはフェノール系化合物の-OH基の性質を遮蔽した分子量500以上のヒンダードフェノール系化合物が好ましく、特にn-オクタデシル-3-(3', 5'-ジターシャリーブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-ターシャリーブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]が好ましい。これらの添加剤は、種々の公知の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に一般に用いられている量加えることができる。

本発明における樹脂組成物の製造方法については特に限定されず、従来から公知の方法で行うことができる。例えば、必須及び任意の諸成分を互いに混合し、単軸押出機や二軸押出機、バンバリーミキサー等で熔融混練押出しすることによるメルト

ブレンド等により製造することができる。

本発明のポリカーボネート系難燃樹脂組成物からなる成形品を得るための成形方法は特に限定されないが、例えば、押し出し成形、圧縮成形、射出成形、ガスアシスト成形等が挙げられ、中でも射出成形が好ましい。

成形品の例としては、ノート型パソコン、コピー機、プリンターのハウジングなどのOA機器筐体、OA機器シャーシ、携帯電話機のハウジング等が挙げられる。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、何らこれに限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例においては、以下の成分(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)を用いてポリカーボネート樹脂組成物を製造した。但し、比較例2、4～8においては成分(D)は用いなかった。また、比較例において用いた成分には、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の成分(A)～(E)についての要件を満足しないものもあるが、便宜上、これらの成分も(A)～(E)に分類した。

成分(A)：芳香族ポリカーボネート

(PC1)

ビスフェノールAとジフェニルカーボネートから、溶融エステル交換法により製造された、ビスフェノールAポリカーボネート

重量平均分子量 (\bar{M}_w) = 20,900

フェノール性末端基比率 (フェノール性末端基が全末端基数に占める割合) = 33%

(PC2)

ビスフェノールAとジフェニルカーボネートから、溶融エステル交換法により製造された、ビスフェノールAポリカーボネート

\bar{M}_w = 20,000

43

フェノール性末端基比率 = 35%

(PC3)

ビスフェノールAとジフェニルカーボネートから、溶融エステル交換法により製造された、ビスフェノール系ポリカーボネート

$\bar{M}_w = 25,000$

フェノール性末端基比率 = 30%

成分(B) : 芳香族ビニル単量体単位 (b-1) 及びシアニ化ビニル単量体単位 (b-2) を含む共重合体

(SAN)

アクリロニトリル単位 25.0 重量%、スチレン単位 75.0 重量%からなるアクリロニトリル-スチレン共重合体

$\bar{M}_w = 140,000$

(BAAS)

ブチルアクリレート単位 10.0 重量%、アクリロニトリル単位 27.0 重量%、スチレン単位 63.0 重量%からなるブチルアクリレート-アクリロニトリル-スチレン共重合体

$\bar{M}_w = 100,000$

成分(C) : シアニド含有グラフト共重合体

(ABS)

10メッシュ残分が90%未満であるパウダー状のアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体 (日本国三菱レーヨ

ン（株）製（商品名 R C））

成分（D）：メタクリレート含有グラフト共重合体

（M B S 1）

メチルメタクリレート－ブタジエーン－スチレン共重合体（日本国三菱レーヨン（株）製（商品名 メタブレン C－223 A））

（M B S 2）

メチルメタクリレート－ブタジエーン－スチレン共重合体（日本国三菱レーヨン（株）製（商品名 メタブレン C－323 A））

（M B S 3）

メチルメタクリレート－ブタジエーン－スチレン共重合体（日本国鐘淵化学工業（株）製（商品名 カネエース M－511））

（M B S 4）

以下の方法にて製造したメチルメタクリレート－ブタジエーン－スチレン共重合体。

ポリブタジエンラテックス（固形分40重量%、平均粒子径 $0.2\mu\text{m}$ ）6,000gに脱イオン水1,800g、ロジン酸カリウム30g、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）2.1g、ソジウムホルムアルデヒドサルホキシレート1.8g、硫酸第一鉄0.3gを攪拌機付きの容量10リットルのガラス製反応器に入れ、70℃に加熱し、攪拌しながらメチルメタクリレート540g、スチレン60g、クメンヒドロキシパーオ

キサイド 3.6 g、*t*-ブチルメルカプタン 2.1 g の混合物、及び、ソジウムホルムアルデヒドサルホキシレート 1.8 g の水溶液を 1.5 時間に渡って連続的に添加した。その後、さらに 1 時間攪拌を継続し、熟成させた後に、硫酸により凝固させ、水洗し、乾燥させてメチルメタクリレート-ブタジエーン-スチレン共重合体を得た。

成分 (E) : 有機リン系化合物オリゴマー

(E 1)

前記式 (1) で表される有機リン系化合物オリゴマーであって、置換基 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d が全てフェニル基であり、重量平均縮合度 (N) が 1.08 であり、酸価が 0.45 mg KOH/g であるもの。

(E 2)

フェニル基とキシリル基とを含有する前記式 (1) の化合物であって、キシリル基とフェニル基の数の割合が 1:1 であり、重量平均縮合度 (N) が 1.15 であり、酸価が 0.63 mg KOH/g であるもの。

(E 3)

日本国大八化学 (株) 社製 トリフェニルホスフェート (T P P)

(E 4)

前記式 (1) で表される有機リン系化合物オリゴマーであって、置換基 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d が全てフェニル基であり、

重量平均縮合度 (N) が 1. 12 であり、酸価が 0. 09 mg KOH / g であるもの。

(E 5)

前記式 (1) で表される有機リン系化合物オリゴマーであって、置換基 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d が全てフェニル基であり、重量平均縮合度 (N) が 1. 14 であり、酸価が 1. 12 mg KOH / g であるもの。

その他の成分

(フッ素系樹脂 : PTFE)

日本国三井デュポンフロロケミカル (株) 製 ポリテトラフルオロエチレンの水性ディスパージョン (商品名 : テフロン 30 J)

固形分含有量 = 60 wt %

(メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体 : MB)

日本国呉羽化学工業 (株) 製 (商品名 : クレハパラロイド EXL 2602)

(シリコン-アクリル複合ゴム)

日本国三菱レーヨン (株) 製 (商品名 : メタブレン S-2001)

ポリオルガノシロキサン成分およびポリアルキル (メタ) アクリレートゴム成分が相互進入網目構造を有している複合ゴムにメチルメタクリレートがグラフトしてなるグラフトゴム

(メチルメタクリレート-ブチルアクリレート共重合体 : MB

A)

日本国鐘淵化学工業（株）製（商品名：カネエース FM-21）

実施例 1 ～ 3、比較例 1

成分（A）、（B）、（C）及び（D）を表 1 に示す量（単位は重量部）で混合し、得られた混合物をシリンダー温度を 250℃ に設定した 2 軸押出機（ZSK-25、ドイツ国 Werner & Pfleiderer 社製）で熔融混練を行い、樹脂組成物のペレットを得た。尚、難燃剤である成分（E）は 90℃ に予備加熱してギアポンプにより押出機の途中からインジェクションノズルを通じて圧入することにより配合した。

得られたペレットを乾燥し、シリンダー温度 260℃、金型温度 65℃ に設定した射出成形機（オートショット 50D、日本国ファナック社製）で成形し、燃焼試験用の短冊形状成形体（厚さ 1 / 10 インチ、及び 1 / 16 インチ）を作成し、UL 94 規格 500 MW 垂直燃焼試験（5VB）（試験片厚み：1 / 10 インチ）及び 20 MM 垂直燃焼試験（V-0、V-1 又は V-2 に分類する（難燃性の程度：V-0 > V-1 > V-2））（試験片厚み：1 / 16 インチ）に基づいて難燃性レベルを評価した。

結果を表 1 に示す。表 1 から明らかなように成分（A）の量が本発明の範囲外である比較例 1 の場合は本発明の目的とする

高度な難燃性能を有する樹脂組成物を得ることができなかった。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
成分 (A)	PC1 (重量部)	75	65	45
成分 (B)	SAN (重量部)	10	17	35
成分 (C)	ABS (重量部)	7	15	17
成分 (D)	MBS1 (重量部)	3	3	3
成分 (E)	有機リン化合物(E2) (重量部)	15	15	15
その他の成分	PTFE(固形分) (重量部)	0.3	0.3	0.3
難燃性	UL94規格500MW垂 直燃焼試験 (試験片厚:1/10")	5VB	— *1)	— *1)
	UL94規格20MW垂 直燃焼試験 (試験片厚:1/16")	V-0	V-2	— *2)

注)

* 1) : 樹脂組成物は、5VBの要件を満足しなかった。

* 2) : 樹脂組成物は、V-2の要件を満足しなかった。

実施例 4 ～ 8 、 比較例 2 、 3

表 2 に示す組成で、実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 と同様の方法で樹脂組成物のペレットを得た。得られた樹脂組成物を以下の方法で評価した。

(1) 難燃性試験

得られたペレットを乾燥し、シリンダー温度 260℃、金型温度 65℃に設定した射出成形機で成形し、燃焼試験用短冊形状成形体（厚さ 1 / 10 インチ、並びに 1 / 16 インチ）を作成した。難燃性評価は UL 94 規格垂直燃焼試験に基づいて実施した。UL 94 規格 500 MW 垂直燃焼試験は 1 / 10 インチ厚試験片について行い、合計残炎時間は 5 本の試験片について行った残炎時間の合計時間（単位：秒）を示す。また、UL 94 規格 20 MM 垂直燃焼試験は 1 / 16 インチ試験片について行った。

(2) メルトフローレート (MFR)

ASTM D 1238 に準じて、220℃、10 kg 荷重条件で測定した。（単位：g / 10 min）

(3) Izod 衝撃試験

ASTM D 256 に準じて、1 / 8 インチ厚、ノッチ付きで測定した。試験片はシリンダー温度 240℃、金型温度 65℃に設定した射出成形機で成形した（単位：kgf・cm / cm）。

(4) 加熱変形温度 (heat distortion temperature, HDT)
測定

A S T M D 6 4 8 に準じて、1 / 8 インチ厚、荷重 1 8 . 6 k g f / c m ² で測定した。(単位:℃)

(5) 機械的物性の安定性

機械的物性の安定性を調べるための促進試験として耐高温高湿性試験を行った。試験方法は以下通りである。シリンダー温度 2 4 0 ℃、金型温度 6 5 ℃で作製した 1 / 4 インチ厚短冊片を 7 0 ℃、9 5 % R H (相対湿度) の高温高湿環境下に 2 0 0 時間放置した後、A S T M D 2 5 6 に準じて、1 / 4 インチ、ノッチ付きで Izod 衝撃試験を行った。また、高温高湿環境下に非暴露の試験片の Izod 衝撃値に対する Izod 衝撃値の保持率を評価した。保持率 1 0 0 % は Izod 衝撃値が低下しないことを表す。

(6) モールドデポジット (M D) 評価

シリンダー温度 2 6 0 ℃、金型温度 4 0 ℃に設定した射出成型機 (N I I G A T A C N 7 5、日本国株式会社新潟鐵工所製) を用いて、射出圧力 9 0 5 k g f / c m ²、射出時間 3 秒、冷却時間 1 . 2 秒、休止時間 2 秒、成形サイクル 8 . 3 秒の条件で、試験片重量 4 g の成形体を連続成形し、1 0 0、5 0 0、1, 0 0 0、及び 2, 0 0 0 ショット後の金型表面状態を目視観察した。

◎: 2, 0 0 0 ショットで M D の発生が見られない。

○: 1, 0 0 1 ~ 2, 0 0 0 ショットで M D の発生が見られる。

△: 1 0 1 ~ 1, 0 0 0 ショットで M D の発生が見られる。

5 2

×：100ショット以下でMDの発生が見られる。

結果を表2に示す。

表 2

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例2	比較例3
成分 (A)	80	75	85	85	90	80	80
成分 (B)	10	-	5	-	5	10	10
	-	12	-	5	-	-	-
成分 (C)	7	9	7	7	3	10	7
成分 (D)	3	-	3	-	-	-	3
	-	-	-	3	-	-	-
	-	4	-	-	2	-	-
成分 (E)	13	15	-	-	-	13	-
	-	-	15	15	12	-	-
	-	-	-	-	-	-	13
その他の成分	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
物性	5VB	5VB	5VB	5VB	5VB	5VB	5VB
UL94規格500MW垂直燃焼試験 (試験片厚: 1/10")	35	40	32	27	25	43	28
合計残炎時間(秒)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
UL94規格20MW垂直燃焼試験 (試験片厚: 1/16")	42	55	38	42	35	35	58
MFR (g/10min)	48	51	53	54	55	12	58
Izod衝撃値 (試験片厚: 1/8") (kgf·cm/cm)	83.5	82.5	88.5	89.2	90.5	83.2	79.5
HDT (°C)	13	15	22	25	19	4	18
耐高温 200時間後のIzod衝撃強度 高温性 (kgf·cm/cm)(試験片厚: 1/4") (70°C、保持率、%)	48	53	70	73	68	42	60
95RH%)	○	○	◎	◎	◎	○	×
MD発生状況	○	○	◎	◎	◎	○	×

実施例 4 ～ 8 の樹脂組成物はいずれも高度な難燃性を有すだけでなく、高度な熔融流動性、耐衝撃性、耐熱性を併せ持ち且つ機械的物性の安定性に優れ、さらに MD の発生が低レベルであることがわかる。特に、実施例 6、7 及び 8 の樹脂組成物は耐熱性、機械的物性の安定性、及び MD 抑制効果が極めて優れることがわかる。

一方、比較例 2 の樹脂組成物は (D) 成分を欠き、耐衝撃性が劣っている。比較例 3 は難燃剤としてモノリン酸エステルである TPP を使用した結果であり、MD の発生量が多い。

実施例 4 で得られた樹脂組成物の TEM 写真である図 2 から明らかなように、本発明の樹脂組成物においては、ゴム含有成分 (D) (図 4 の TEM 写真における黒又は濃い灰色の点) が成分 (B) のドメイン (図 4 の TEM 写真における白色のドメイン) 中のみならず、組成物のマトリックスを形成する成分 (A) 中にも分散している。一方、比較例 2 で得られた樹脂組成物の TEM 写真である図 2 から明らかなように、ゴム含有成分 (D) を含まない樹脂組成物においては、ゴム含有成分 (C) (図 4 の TEM 写真における黒又は濃い灰色の点) のほとんどが成分 (B) のドメイン (図 4 の TEM 写真における白色のドメイン) 中のみに分散する分散形態をとり、従って、ゴム成分が成分 (A) 中にはほとんど分散しない。上記のような本発明の樹脂組成物の分散形態が、優れた熔融安定性及び優れた耐衝撃性の発現に大きく寄与していると考えられる。

実施例 9 ～ 12、比較例 4 ～ 7

表 3 に示す組成で、実施例 1 ～ 3 と同様の方法で樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物について、MFR (220℃、10 kg 荷重条件)、及び、Izod 衝撃試験 (1/8 インチ厚、ノッチ付き) を実施例 4 ～ 8 と同様の方法で行った。

結果を表 3 に示す。また、図 1 は実施例 9 ～ 12 と比較例 4 ～ 7 について、組成物中の樹脂成分 100 重量部 ((A) + (B) + (C) + (D) の合計を 100 重量部とする) 中におけるゴム状重合体の割合 (単位: 重量%) と、熔融流動性 (MFR) 及び耐衝撃性 (Izod 衝撃強度) の関係を示している。図 1 から分かるように、グラフトゴム成分として成分 (C) と成分 (D) を組み合わせて使用した実施例 4 ～ 8 の樹脂組成物は、グラフトゴム成分として成分 (C) のみを使用した比較例 4 ～ 7 の樹脂組成物より、熔融流動性と耐衝撃性のバランスが優れている。

表 3

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
成分 (A)	80	80	80	80	80	80	80	80
成分 (B)	12	11	10	9	12	10	8	6
成分 (C)	5	6	7	8	8	10	12	14
成分 (D)	3	3	3	3	-	-	-	-
成分 (E)	14	14	14	14	14	14	14	14
その他の成分	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
物性	45	42	41	40	42	37	35	32
MFR(g/10min) (220°C, 10kgf)	13	47	55	58	11	13	45	48
Izod衝撃値 (kgf· cm/cm) (1/8")	5.15	5.7	6.25	6.8	4.4	5.5	6.6	7.7
樹脂成分中のゴム含有量 (重量%)								

実施例 13 ～ 15

表 4 に示す組成で、実施例 1 ～ 3 と同様の方法で樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物について、高温高湿環境下（60℃、85%RH（相対湿度））における Izod 衝撃値（1/8 インチ厚、ノッチ付き）の経時変化を調べた。

結果を表 4 に示す。表 4 から明らかなように成分（E）の酸価が低いほど、耐高温高湿性に優れるという結果が得られた。

表 4

		実施例13	実施例14	実施例15
成分 (A)	PC1 (重量部)	82	82	82
成分 (B)	SAN (重量部)	8	8	8
成分 (C)	ABS (重量部)	7	7	7
成分 (D)	MBS1 (重量部)	3	3	3
成分 (E)	有機リン化合物(E1) (重量部)	14	-	-
	有機リン化合物(E4) (重量部)	-	14	-
	有機リン化合物(E6) (重量部)	-	-	14
	PTFE(固形分) (重量部)	0.3	0.3	0.3
その他の成分	耐高温高湿性 (60℃, 85RH%での 120g衝撃値 (kgf·cm/cm) (1/8インチ, ノック付))			
	0時間後	52	54	49
	50時間後	46	50	42
	100時間後	40	47	35
	200時間後	36	43	28

実施例 16、比較例 8

表 5 に示す組成で、実施例 1 ～ 3 と同様の方法で樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物について、高温高湿環境下（60℃、85%RH（相対湿度））における Izod 衝撃値（1/8 インチ厚、ノッチ付き）の変化を調べた。グラフトゴム成分として成分（C）と成分（D）を組み合わせて使用した実施例 16 の樹脂組成物は、グラフトゴム成分として成分（C）のみを使用した比較例 8 の樹脂組成物より、機械的物性の安定性に優れているという結果が得られた。

表 5

		実施例 16	比較例 8
成分 (A)	PC3 (重量部)	75	75
成分 (B)	SAN (重量部)	12	12
成分 (C)	ABS (重量部)	10	13
成分 (D)	MBS1 (重量部)	3	-
成分 (E)	有機リン化合物(E1) (重量部)	14	14
その他の成分	PTFE(固形分) (重量部)	0.3	0.3
耐高温高湿性 (60°C, 85RH%での120d 衝撃強度 (kgf・cm/cm) (1/8インチ、1ツサ付))	0時間後	68	67
	50時間後	62	45
	100時間後	52	35
	200時間後	48	28
	400時間後	40	16

実施例 17 及び 18、比較例 9～11

表 6 に示す組成で、実施例 1～3 と同様の方法で樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物について、難燃性試験、MFR (220℃、10kg 荷重条件) の測定、及び、Izod 衝撃試験 (1/8 インチ厚、ノッチ付き) を実施例 4～8 と同様の方法で行った。更に、1/8 インチ厚 (ノッチ付き) 試験片を用いて Izod 衝撃強度と滞留 Izod 衝撃強度を測定した。滞留 Izod 衝撃強度は、シリンダー設定温度を 240℃とし、成形機内で熔融樹脂を 10 分間滞留させた後に成形を行った 1/8 インチ厚試験片について測定した値を滞留 Izod 衝撃強度とする。

結果を表 6 に示す。

表 6

	実施例17	実施例18	比較例9	比較例10	比較例11
成分 (A)	78	78	78	78	78
成分 (B)	12	12	12	12	12
成分 (C)	7	7	7	7	7
成分 (D)	3	-	-	-	-
		3	-	-	-
その他	-	-	3	-	-
ゴム成分	-	-	-	3	-
	-	-	-	-	3
成分 (E)	15	15	15	15	15
その他の成分	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
物性	5VB	5VB	5VB	5VB	5VB
UL94規格500MW垂直燃焼試験(試験片厚:1/10")	V-0	V-0	V-2	V-0	V-2
UL94規格20MW垂直燃焼試験(試験片厚:1/16")	44	45	43	45	47
MFR (g/10min)	55	48	35	48	18
Izod衝撃値 (kgf·cm/cm) (1/8")	55	47	20	42	13
滞留Izod衝撃値(kgf·cm/cm) (10min)					

実施例 17 で用いた MBS1 は約 80 重量% のブタジエンゴムにスチレン／メチルメタクリレート重量比が約 50／50 の組成比（グラフト成分の総量は約 20 重量%）でグラフトした共重合体であり、また、実施例 18 で用いた MBS4 は約 80 重量% のブタジエンゴムにスチレン／メチルメタクリレート重量比が約 10／90 の組成比（グラフト成分の総量は重量 20 wt %）でグラフトした共重合体であるが、いずれも優れた難燃性と Izod 衝撃強度を示した。更にこれらは滞留 Izod 衝撃値も優れていた。

一方、比較例 9 で用いた MB は約 80 重量% のブタジエンゴムに約 20 重量% のメチルメタクリレートがグラフトした共重合体（スチレンフリー）であり、比較例 10 で用いたシリコンアクリル複合ゴムは約 80 重量% のポリオルガノシロキサン及びポリアルキル（メタ）アクリレートからなるゴムに約 20 重量% のメチルメタクリレートがグラフトした共重合体（スチレンフリー）であり、また、比較例 11 で用いた MBA は約 80 重量% のブチルアクリレートゴムに約 20 重量% のメチルメタクリレートがグラフトした共重合体（スチレンフリー）である。これらの共重合体成分は樹脂組成物の耐衝撃性を改良する効果が見られるが、その効果は実施例 17 及び 18 に較べて小さいか、あるいは滞留 Izod 衝撃強度が劣る。また、比較例 9 及び比較例 11 の樹脂組成物では難燃性が低下した。

産業上の利用可能性

本発明の樹脂組成物は、優れた熔融流動性、耐衝撃性、耐熱性及び難燃性を併せ持ち且つ機械的物性の安定性に優れ、さらに成形時にモールドデポジット（MD）の発生量が極めて少ないので工業的に極めて有用である。

請 求 の 範 囲

1. 芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) 50～98重量部、
芳香族ビニル単量体単位 (b-1) 及びシアン化ビニル単量
体単位 (b-2) を含む共重合体 (B) 0.1～49重量部、
芳香族ビニル化合物 (c-1) とシアン化ビニル化合物 (c
-2) とをゴム状重合体 (c-3) の存在下で共重合して得ら
れるシアナイド含有グラフト共重合体 (C) 0.5～30重量
部、

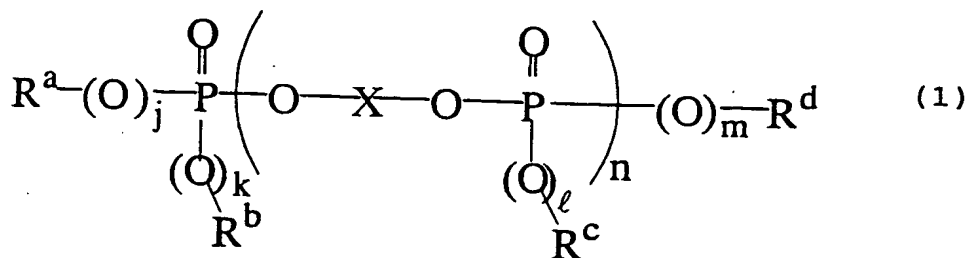
芳香族ビニル化合物 (d-1) とアルキル (メタ) アクリレ
ート (d-2) とをゴム状ブタジエン重合体 (d-3) の存在
下で共重合して得られる (メタ) アクリレート含有グラフト共重
合体 (D) 0.5～30重量部、及び

少なくとも1種の有機リン化合物オリゴマー (E) 0.1～
30重量部
を含み、

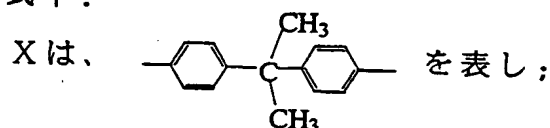
但し、成分 (A)、(B)、(C) 及び (D) の合計量が1
00重量部である、

ことを特徴とするポリカーボネート系難燃樹脂組成物。

2. 該少なくとも1種の有機リン化合物オリゴマー (E) が各々
下記式 (1) :



(式中:



R^a 、 R^b 、 R^c 及び R^d は各々独立して炭素数6～20のアリール基を表し;

n は1～5の正の整数を表し;

j 、 k 、 ℓ 及び m は各々独立して0または1である)

で表される化合物群より選ばれることを特徴とする請求項1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

3. 該式(1)中の R^a 、 R^b 、 R^c 及び R^d が各々独立してフェニル基又はキシリル基を表し、但し該式(1)の化合物が各々少なくとも1つのフェニル基及び少なくとも1つのキシリル基を含有することを特徴とする請求項2に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

4. 該(メタ)アクリレート含有グラフト共重合体(D)中の該ゴム状ブタジエン重合体(d-3)の濃度が65～95重量%であり、該グラフト重合体(D)中の該成分(d-1)の該成

分（ $d - 2$ ）に対する重量比が $80 / 20 \sim 5 / 95$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

5. 該芳香族ポリカーボネート（A）の重量平均分子量が $15,000 \sim 30,000$ であり、該共重合体（B）の重量平均分子量が $50,000 \sim 180,000$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

6. 該成分（E）が、複数の異なる有機リン化合物オリゴマーを含み、該複数の異なる有機リン化合物オリゴマーの重量平均重縮合度（N）が $1 \sim 1.2$ 未満であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

7. 該成分（E）の酸価が $1 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 未満であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

8. 該成分（E）の酸価が $0.1 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 未満であることを特徴とする請求項 7 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

9. さらにテトラフルオロエチレンポリマーを含むことを特徴とする請求項 1 ～ 8 に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

1/3

FIG. 1

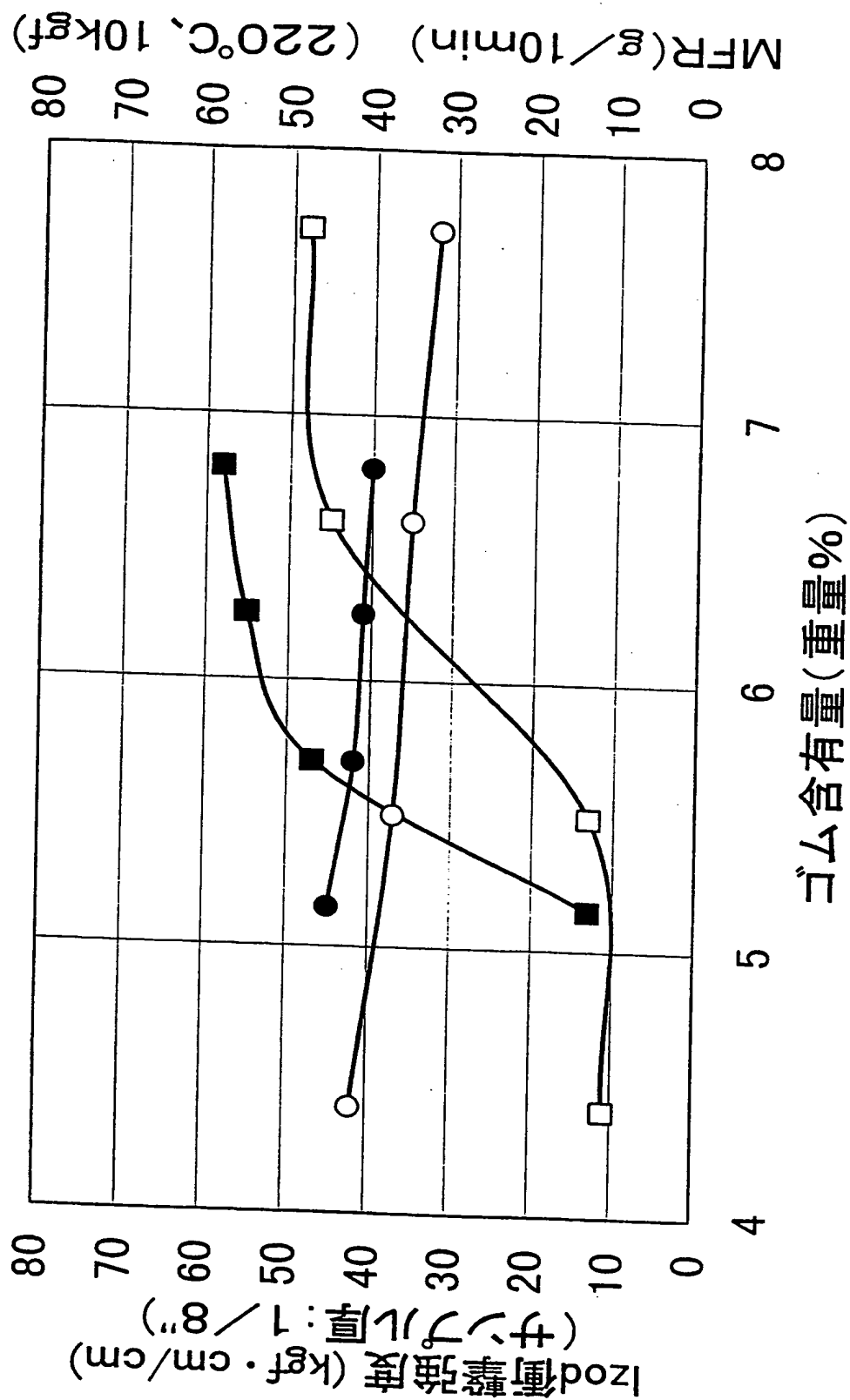
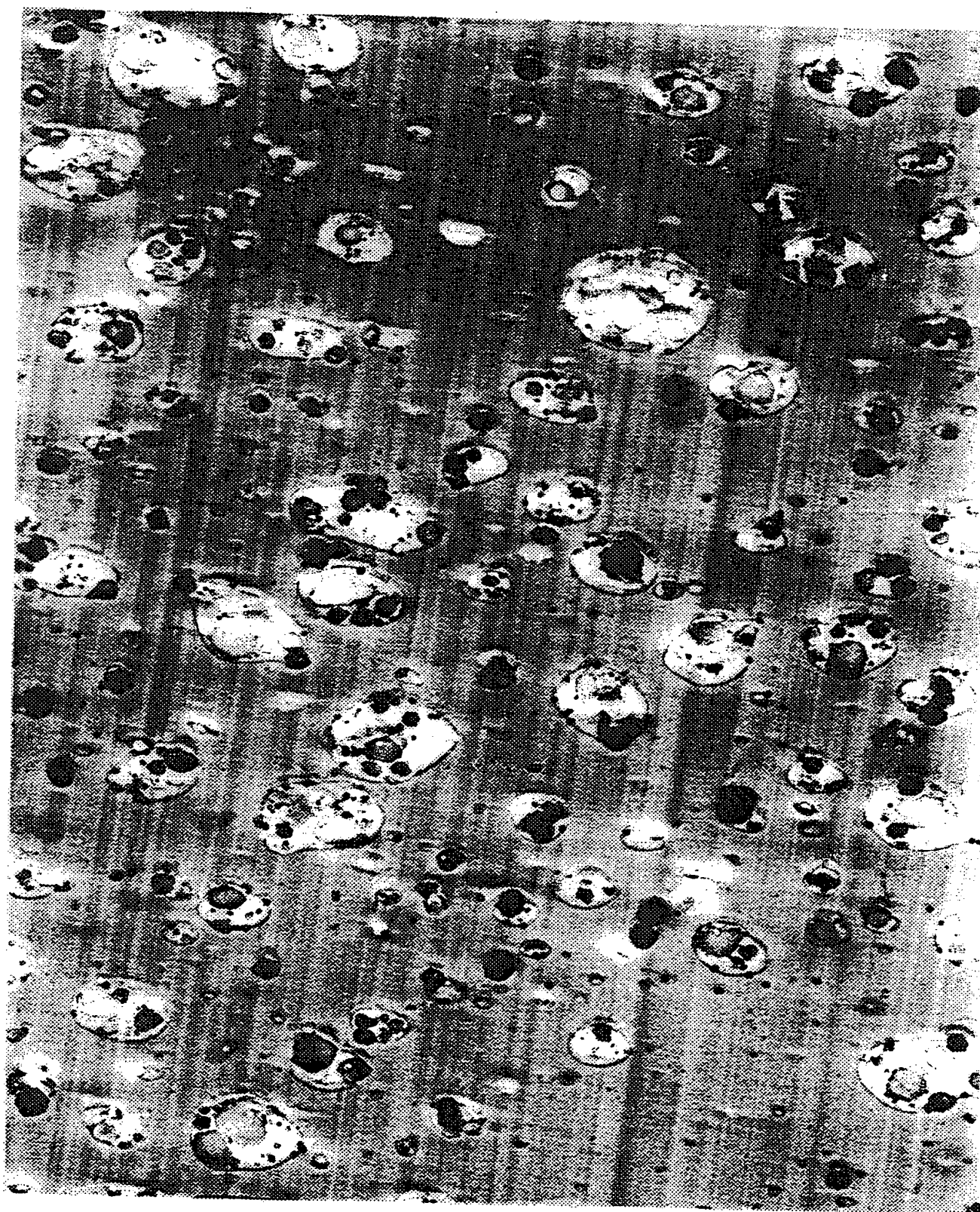


FIG. 2



3/3
FIG. 3



1 μ m

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01839

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L69/00, C08K5/521// (C08L69/00, C08L25:12,
C08L27:12; C08L51:04, C08L55:02)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L69/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 2-199162, A (Teijin Chem. Ltd.), 07 August, 1990 (07.08.90), page 1, lower left column, line 5 to page 1, lower right column, line 6; page 3, upper left column, line 1 to page 3, upper right column, line 3; page 3, lower right column, lines 3 to 12 (Family: none)	1, 4-9 2, 3
A	JP, 5-271505, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 19 October, 1993 (19.10.93), page 2, left column, lines 2 to 21; page 3, right column, lines 2 to 19; page 4, left column, lines 1 to 7 (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance"E" earlier document but published on or after the international filing
date"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 June, 2000 (19.06.00)Date of mailing of the international search report
27 June, 2000 (27.06.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L69/00, C08K5/521// (C08L69/00, C08L25:12, C08L27:12, C08L51:04, C08L55:02)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L69/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2000年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP, 2-199162, A (帝人化成株式会社)、 7. 8月. 90. (07. 08. 90)、第1頁左下欄第5行一同 頁右下欄第6行、第3頁左上欄第1行一同頁右上欄第3行、第3頁 右下欄第3行-第12行 (ファミリーなし)	1、4-9 2、3
A	JP, 5-271505, A (日本合成ゴム株式会社)、 19. 10月. 93 (19. 10. 93)、第2頁左欄第2行-第 21行、第3頁右欄第2行-第19行、第4頁左欄第1行-第7行 (ファミリーなし)	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 06. 00

国際調査報告の発送日

27.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456